

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-226662

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 7 C 47/02		C 0 7 C 47/02	
B 0 1 J 31/04		B 0 1 J 31/04	Z
	31/12	31/12	Z
C 0 7 C 45/50		C 0 7 C 45/50	
47/19		47/19	
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平9-49864	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 2月18日	(72) 発明者	尾松 俊宏 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会 社クラレ内
		(72) 発明者	大西 孝志 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会 社クラレ内

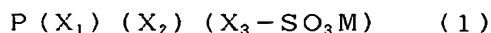
(54) 【発明の名称】 オレフィン性化合物のヒドロホルミル化方法

(57) 【要約】

【課題】 ロジウム触媒を使用した末端が不飽和のオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応において、反応の容積効率を損なうことなく、直鎖状アルデヒドへの選択率を向上させることのできる方法を提供する。

【解決手段】 a) ロジウム化合物、

b) 下記の式(1)



(上記式中、 $X_1$ および $X_2$ はそれぞれ炭素数が1~18の1価の炭化水素基を表し、 $X_3$ は炭素数が1~18の2価の炭化水素基を表し、Mはアルカリ金属を表す)で示される第3級有機リン化合物、

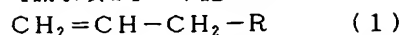
c) 有機極性化合物、および

d) 炭素数が2以上のカルボン酸

の存在下に末端が不飽和のオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応を実施する。

## 【特許請求の範囲】

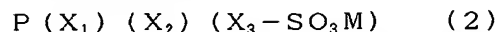
## 【請求項1】 下記の式(1)



(上記式中、Rは水素原子、水酸基、置換基を有していてもよい脂肪族基、または置換基を有していてもよい芳香族基を表す)で示されるオレフィン性化合物を水素および一酸化炭素と反応させるに際し、

a) ロジウム化合物、

b) 下記の式(2)



(上記式中、 $\text{X}_1$ および $\text{X}_2$ はそれぞれ炭素数が1~18の1価の炭化水素基を表し、 $\text{X}_3$ は炭素数が1~18の2価の炭化水素基を表し、Mはアルカリ金属を表す)で示される第3級有機リン化合物、

c) 有機極性化合物、および

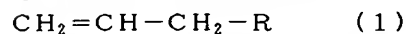
d) 炭素数が2以上のカルボン酸

の存在下に該反応を実施することを特徴とするオレフィン性化合物のヒドロホルミル化方法。

【請求項2】 有機極性化合物が、ジメチルスルホキシド、スルホラン、エチレンカーボネート、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、エチレングリコール、ブタンジオール、ポリアルキレングリコール類、ポリアルキレングリコールモノメチルエーテル類、ポリアルキレングリコールジメチルエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン性化合物のヒドロホルミル化方法。

【請求項3】 有機極性化合物がN-メチルピロリドンであり、式(2)で示される第3級有機リン化合物が3-ジフェニルホスフィノ-1-ベンゼンスルホン酸ナトリウムおよび/または3-ジフェニルホスフィノ-1-ベンゼンスルホン酸リチウムであることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン性化合物のヒドロホルミル化方法。

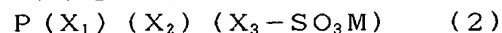
## 【請求項4】 下記の式(1)



(上記式中、Rは水素原子、水酸基、置換基を有していてもよい脂肪族基、または置換基を有していてもよい芳香族基を表す)で示されるオレフィン性化合物を、

a) ロジウム化合物、

b) 下記の式(2)



(上記式中、 $\text{X}_1$ および $\text{X}_2$ はそれぞれ炭素数が1~18の1価の炭化水素基を表し、 $\text{X}_3$ は炭素数が1~18の2価の炭化水素基を表し、Mはアルカリ金属を表す)で示される第3級有機リン化合物、

c) 有機極性化合物、および

d) 炭素数が2以上のカルボン酸

の存在下に、水素および一酸化炭素と反応させることを特徴とするアルデヒド類の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はオレフィン性化合物のヒドロホルミル化方法、より詳しくは、末端に炭素-炭素二重結合を有するオレフィン性化合物のヒドロホルミル化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】オレフィン性化合物を、ロジウム化合物を触媒として水素および一酸化炭素と反応させてアルデヒドを製造する方法は、ヒドロホルミル化反応あるいはオキシ反応とよばれており、工業的に有用な合成法である。ロジウム化合物を触媒として使用するヒドロホルミル化反応においては、第3級ホスフィンなどの有機リン化合物が助触媒として一般に使用されている。近年では、有機リン化合物として水溶性の第3級ホスフィンを使用することによって触媒を水溶性とし、水抽出によって反応生成物と触媒を分離する技術が開発されている

(例えば、米国特許第5180854号明細書、特開平7-267890号公報などを参照)。かかる技術は、熱的負荷を受けることなく触媒を回収、再使用することができるというメリットを有しており、工業的に実施する上で有利である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、水溶性の第3級ホスフィンを使用するヒドロホルミル化方法を適用して、7-オクテン-1-オールなどの末端に炭素-炭素二重結合を有するオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応を実施したところ直鎖状のアルデヒドとメチル分岐を有するアルデヒドの混合物を得た。末端が不飽和のオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応においては、触媒として使用するロジウム化合物に対して第3級ホスフィンを大過剰に存在させると直鎖状アルデヒドへの選択率が高められるということが従来の研究から明らかになっているので、本発明者らは、水溶性の第3級ホスフィンの使用量を増加させることによって、上記のヒドロホルミル化反応において直鎖状のアルデヒドへの選択率を高めることを試みた。その結果、水溶性第3級ホスフィンの濃度が反応混合物に対して100ミリモル/リットルを越えると、それ以上の水溶性第3級ホスフィンを添加しても直鎖状アルデヒドへの選択率はほとんど増加しなくなることを認めた。

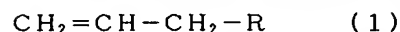
【0004】このように、水溶性の第3級ホスフィンの使用量を増加させることによる直鎖状アルデヒドへの選択率の向上には限界がある。また、水溶性の第3級ホスフィンを反応系に多量に溶解させるためには、N-メチルピロリドンやポリエチレングリコールなどの有機極性化合物を可溶化剤として多量に必要とし、反応の容積効率が損なわれる。しかして、本発明は、水溶性の第3級ホスフィンを使用して末端が不飽和のオレフィン性化合物のヒドロホルミル化を行うに際し、反応の容積効率を

損なうことなく、直鎖状アルデヒドへの選択率を向上させることのできる方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、水溶性の第3級ホスフィンを使用した末端が不飽和のオレフィン性化合物のヒドロホルミル化においては、反応系にある種のカルボン酸を添加することにより、直鎖状アルデヒドへの選択率が向上することを見出し、さらに検討した結果、本発明を完成させるに至った。

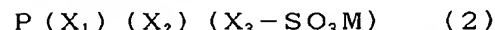
【0006】すなわち、本発明は、下記の式(1)



(上記式中、Rは水素原子、水酸基、置換基を有していてもよい脂肪族基、または置換基を有していてもよい芳香族基を表す)で示されるオレフィン性化合物を水素および一酸化炭素と反応させるに際し、

a) ロジウム化合物、

b) 下記の式(2)



(上記式中、 $\text{X}_1$ および $\text{X}_2$ はそれぞれ炭素数が1~18の1価の炭化水素基を表し、 $\text{X}_3$ は炭素数が1~18の2価の炭化水素基を表し、Mはアルカリ金属を表す)で示される第3級有機リン化合物、

c) 有機極性化合物、および

d) 炭素数が2以上のカルボン酸

の存在下に該反応を実施することを特徴とするオレフィン性化合物のヒドロホルミル化方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のヒドロホルミル化方法において、ヒドロホルミル化の対象となるオレフィン性化合物を表す上記の式(1)において、Rが表す脂肪族基としては、例えば、メチル基、エチル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、プロベニル基等のアルケニル基などが挙げられる。これらは、ヒドロホルミル化反応に悪影響を及ぼさない限り、分子鎖中に酸素原子などの異種原子を含有していてもよい。また、Rが表す脂肪族基は、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等の環状エーテルから誘導される基；デカリン、ステロイド等の複数の環からなる化合物から誘導される基など、異種原子を包含していてもよい環状のものであってもよい。

【0008】また、Rが表す芳香族基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基などが挙げられる。Rが表す芳香族基は、例えば、フラニル基など、異種原子を包含したものであってもよい。

【0009】上記の脂肪族基および芳香族基は、ヒドロホルミル化反応を阻害しない限り、置換基を有していてもよい。

このような置換基としては、例えば、ホルミル基；水酸基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；シアノ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子などが挙げられる。

【0010】ここで、式(1)で示されるオレフィン性化合物の具体例を示せば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1,7-オクタジエン、アリルシクロヘキサン、アリルベンゼン、アリルアルコール、7-オクテン-1-オール、2,7-オクタジエン-1-オール、7-オクテン-1-オール、7-オクテン-1-オールジメチルアセタールなどが挙げられる。

【0011】また、本発明において用いるロジウム化合物としては、ヒドロホルミル化触媒能を有するかまたはヒドロホルミル化反応条件下にヒドロホルミル化触媒能を有するように変化する任意のロジウム化合物を使用することができ、例えば、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、酸化ロジウム、塩化ロジウム、ロジウムアセチルアセトナート、酢酸ロジウムなどが挙げられる。ロジウム化合物は、通常ヒドロホルミル化反応液1リットル当たり、ロジウム原子換算で0.05~10ミリグラム原子となるような濃度範囲で使用される。

【0012】次に、本発明で使用する式(2)で示される第3級有機リン化合物について説明する。第3級有機リン化合物を表す上記の式(2)において $\text{X}_1$ および $\text{X}_2$ が表す炭素数が1~18の1価の炭化水素基としては、例えば、n-ブチル基、オクチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基などが挙げられる。また、 $\text{X}_3$ が表す炭素数が1~18の2価の炭化水素基としては、例えば、1,3-フェニレン基、テトラメチレン基などが挙げられる。そして、Mが表すアルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、カリウムである。

【0013】ここで、式(2)で示される第3級有機リン化合物の具体例を示せば、例えば、3-ジフェニルホスフィノ-1-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、3-ジフェニルホスフィノ-1-ベンゼンスルホン酸リチウム、3-ブチルフェニルホスフィノ-1-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、3-ブチルシクロヘキシルホスフィノ-1-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、3-ビス(1-メチルエチル)ホスフィノ-1-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、3-ジシクロヘキシルホスフィノ-1-ベンゼンスルホン酸リチウム、3-ジシクロヘキシルホスフィノ-1-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、3-ジシクロヘキシルホスフィノ-1-ベンゼンスルホン酸カリウム、3-ヘキサデシルフェニルホスフィノ-1-ベン

ゼンスルホン酸ナトリウム、3-ジシクロヘキシルホスフィノー1-プロパンスルホン酸ナトリウム、3-ジフェニルホスフィノー1-プロパンスルホン酸ナトリウム、4-ジフェニルホスフィノー1-ブタンスルホン酸ナトリウム、4-(1,1-ジメチルエチル)(フェニル)ホスフィノー1-ブタンスルホン酸ナトリウム、3-ジエチルホスフィノー1-プロパンスルホン酸ナトリウム、3-ジヘキシルホスフィノー1-プロパンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられるが、これらの中でも、3-ジフェニルホスフィノー1-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、3-ジフェニルホスフィノー1-ベンゼンスルホン酸リチウムが好ましい。

【0014】式(2)で表される第3級有機リン化合物は、いずれも水溶性のホスフィン配位子である。式(2)で表される第3級有機リン化合物は単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0015】式(2)で表される第3級有機リン化合物の使用量は、通常、ヒドロホルミル化反応液1リットル当たり5ミリモル以上、好ましくは20ミリモル以上、より好ましくは50ミリモル以上の濃度範囲となる量であり、同時にロジウム1グラム原子に対して20モル以上となるような量とすることが望ましい。なお、式(2)で表される第3級有機リン化合物の使用量の上限については特に制限はないが、反応の容積効率等の観点から、ヒドロホルミル化反応液1リットル当たり、通常200ミリモル以下である。

【0016】本発明で使用する有機極性化合物とは、式(1)で示されるオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応に対して不活性であるとともに、式(1)で示されるオレフィン性化合物およびそのヒドロホルミル化生成物に対しても不活性であって、式(1)で示されるオレフィン性化合物および該反応生成物と均一に混合し、かつ該有機極性化合物を含有する反応混合物と水を混合した時に水層と有機層の2層に分離し、しかも反応混合物中の該有機極性化合物の少なくとも一部が水層に抽出される性質を有している化合物のことをいう。有機極性化合物は、式(2)で表される第3級有機リン化合物と均一に混合する性質を有していることが好ましい。

【0017】かかる有機極性化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；スルホラン等のスルホン類；エチレンカーボネート等のカーボネート類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；アセトニトリル等のニトリル類；エチレングリコール、ブタンジオール等のジオール類；ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール(数平均分子量400)等のポリアルキレングリコール類；ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(数平均分子量400)等のポリアルキレングリコールモノメチルエーテル類；トリエチレングリコールジメチルエーテル、

テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(数平均分子量400)等のポリアルキレングリコールジメチルエーテル類などが挙げられるが、これらの中でも、N-メチルピロリドンが好ましい。有機極性化合物は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0018】有機極性化合物は、ヒドロホルミル化反応液中、通常2容積%以上50容積%以下の濃度範囲となる量で用いられるが、5容積%以上20容積%以下の濃度範囲となる量で用いることが好ましい。

【0019】本発明では、ロジウム化合物、式(2)で示される第3級有機リン化合物、有機極性化合物に加えて、炭素数が2以上のカルボン酸を使用する。かかるカルボン酸として25℃におけるpKa値が4~5、3の範囲内のものを使用すると、直鎖状アルデヒドへの選択率をより向上させることができるので好ましい。本発明において使用可能なカルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプリル酸、カプロン酸、カプリン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、安息香酸などが挙げられる。これらのカルボン酸は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0020】カルボン酸の使用量は、特に制限されないが、ヒドロホルミル化反応液1リットル当たり1ミリグラム当量以上0.1グラム当量以下となる濃度範囲で使用するが望ましい。

【0021】ヒドロホルミル化反応は、通常40~150℃、好ましくは70~130℃の温度で実施される。また、反応に用いられる水素/一酸化炭素混合ガスにおいて水素と一酸化炭素のモル比は、入りガス組成として、通常、水素/一酸化炭素=1/5~5/1の範囲に設定される。反応圧力は、一般に常圧~30気圧、好ましくは1~15気圧の範囲内から選ばれる。

【0022】ヒドロホルミル化反応は、攪拌型反応槽または気泡塔型反応槽などの公知の反応装置中で、連続方式またはバッチ方式で行うことができる。

【0023】上記のヒドロホルミル化反応によって得られる反応混合液に対し、公知の方法、例えば水による抽出操作、を施すことにより、原料と反応生成物が非水溶性の場合には、ロジウム化合物と式(2)で示される第3級有機リン化合物からなる触媒成分、有機極性化合物およびカルボン酸を、未反応原料および反応生成物から分離することができる。この際、未反応原料として残存した式(1)で示されるオレフィン性化合物およびそのヒドロホルミル化生成物は有機層(抽残層)に分離され、また触媒成分と有機極性化合物ならびにカルボン酸は水層(抽出層)に分離される。

【0024】上記で得られた有機層を蒸留などの公知の手段を用いて精製することにより、目的とするヒドロホルミル化生成物を取得することができる。

【0025】また、上記で得られた水層は、水を留去して濃縮液とした後、必要に応じてロジウム化合物、式(2)で示される第3級有機リン化合物、有機極性化合物やカルボン酸を添加して、式(1)で示されるオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応に再使用することができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例によって何等制限されるものではない。

【0027】実施例1

ガス導入口およびサンプリング口を備えた内容積500mlの電磁攪拌式オートクレーブにジカルボニルアセチルアセトナートロジウム51.6mg(0.2ミリモル)、3-ジフェニルホスフィノ-1-ベンゼンスルホン酸ナトリウム・2水和物(以下、これをTPPS-Naと略記する)4.0g(10ミリモル)、N-メチルピロリドン100ml、酢酸120mg(2ミリモル)および1-オクテン100ml(0.63モル)を空気が混入しないようにして仕込み、オートクレーブ内を水素/一酸化炭素=1/1(モル比)の混合ガスで10気圧(ゲージ圧)に保った。攪拌しながら内温を70℃に上げ、この状態で1.5時間反応させた。室温まで冷却した後、反応混合物を取り出し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、1-オクテンの転化率は74%、ヒドロホルミル化選択率は99%であることが分かった。また、生成したアルデヒドのうち直鎖状アルデヒドであるノナナールは80%であり、分岐状のアルデヒドである2-メチルオクタナールは20%であった。分岐状のアルデヒドに対する直鎖状アルデヒドの比率(以下、これをn/i比と略記する)は4である。

【0028】比較例1

実施例1において、酢酸を使用することなく1-オクテンのヒドロホルミル化反応を実施した。反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1-オクテンの転化率は66%、ヒドロホルミル化選択率は99%であることが分かった。生成したアルデヒドのうち直鎖状アルデヒドであるノナナールは67%であり、分岐状のアルデヒドである2-メチルオクタナールは33%であった。n/i比は2である。

【0029】実施例2

ガス導入口およびサンプリング口を備えた内容積500mlの電磁攪拌式オートクレーブにジカルボニルアセチル

ルアセトナートロジウム25.8mg(0.1ミリモル)、3-ジフェニルホスフィノ-1-ベンゼンスルホン酸リチウム7.0g(20ミリモル)、N-メチルピロリドン40ml、酢酸120mgおよび7-オクテン-1-オール(以下、これを7-OELと略記する)160ml(1.06モル)を空気が混入しないようにして仕込み、オートクレーブ内を水素/一酸化炭素=1/1(モル比)の混合ガスで10気圧(ゲージ圧)に保った。攪拌しながら内温を80℃に上げ、この状態で1.5時間反応させた。室温まで冷却した後、反応混合物を取り出し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、7-OELの転化率は34%、ヒドロホルミル化選択率は99%であることが分かった。生成したアルデヒドにおいて、分岐状のアルデヒドである2-メチル-1,8-オクタンジアルに対する直鎖状アルデヒドである1,9-ノナンジアルの比率、すなわちn/i比は3.8であった。

【0030】比較例2

実施例2において、酢酸を使用することなく7-OELのヒドロホルミル化反応を実施した。反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、7-OELの転化率は30%、ヒドロホルミル化選択率は99%であることが分かった。また、n/i比は3.3であった。

【0031】実施例3~5

ガス導入口およびサンプリング口を備えた内容積500mlの電磁攪拌式オートクレーブにジカルボニルアセチルアセトナートロジウム25.8mg、TPPS-Naの8.0g、N-メチルピロリドン20ml、下記の表1に示すカルボン酸および7-OELの180mlを空気が混入しないようにして仕込み、オートクレーブ内を水素/一酸化炭素=1/1(モル比)の混合ガスで10気圧(ゲージ圧)に保った。攪拌しながら内温を80℃に上げ、この状態で1.5時間反応させた。室温まで冷却した後、反応混合物を取り出し、ガスクロマトグラフィーで分析した。結果を表1に併せて示す。

【0032】比較例3

実施例3において、カルボン酸を使用することなく7-OELのヒドロホルミル化反応を実施し、得られた反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析した。結果を表1に併せて示す。

【0033】

【表1】

表 1

	カルボン酸(使用量)	7-OELの 転化率(%)	ヒドロホルミル 化選択率(%)	n/i比
実施例3	酢酸(120mg)	43	99	9
実施例4	カプリル酸(288mg)	36	99	7.3
実施例5	安息香酸(244mg)	43	99	7.3
比較例3	-	37	99	5.3

【0034】表1から明らかなように、カルボン酸を添加することにより、直鎖状アルデヒドへの選択率が向上することがわかる。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、末端が不飽和のオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応において、反応の容積効率を損なうことなく、直鎖状アルデヒドへの選択率を向上させることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C07C 47/228  
// C07B 61/00

識別記号

300

FI

C07C 47/228

C07B 61/00

300